

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-311670

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 11 月 26 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 11/12	1 0 1		C 2 3 F 11/12 1 0 1	
C 0 9 K 3/00	1 0 2		C 0 9 K 3/00 1 0 2	
	5/00		5/00 Z	
C 2 3 F 11/14			C 2 3 F 11/14	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 8-108275

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 4 月 26 日

(31) 優先権主張番号 9505438

(32) 優先日 1995 年 4 月 28 日

(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 591001798

ビービー ケミカルズ リミテッド

B P C H E M I C A L S L I M I T E
D

イギリス国、イーシー-2エム 7ビーエイ、
ロンドン、フィンズバリー サーカス 1
番、ブリタニック ハウス

(72) 発明者 クロード シアルディ

フランス国、13500 マルチーグ、アレ
シャルレ ボーデレル 6番

(74) 代理人 弁理士 浜田 治雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不凍液組成物およびこの組成物を含有する水性液

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、特に 150℃より高い温度で熱媒液として使用する際に長期間にわたり優れた腐食防止特性と熱安定性を示す不凍液組成物を得ることを課題とする。

【解決手段】 本発明によれば不凍液組成物は水溶性の液体アルコールと腐食抑制剤系とを含有し、この腐食抑制剤系は (a) 少なくとも 2 種の芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸、または前記酸の少なくとも 2 種の塩の混合物と、 (b) イミダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾリンおよびその炭化水素誘導体から選択される少なくとも 1 種の 1, 3-ジアゾールと、 (c) 少なくとも 1 種のトリアゾール化合物とで構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 凍結点を低下させる水溶性の液体アルコールと腐食抑制剤系とからなる不凍液組成物において、腐食抑制剤系は：

(a) 少なくとも 2 種の芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸、または前記酸の少なくとも 2 種のアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩の混合物と、

(b) イミダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾリンおよびその炭化水素誘導体から選択される少なくとも 1 種の 1, 3-ジアゾールと、 (c) 少なくとも 1 種の

10 トリアゾール化合物とからなることを特徴とする不凍液組成物。

【請求項 2】 ジカルボン酸が 3～16 個の炭素原子を有することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 ジカルボン酸がマロン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、グルタン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸よりなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 少なくとも 2 種のジカルボン酸のそれぞれが 2 種の異なる群から選択され、第 1 群が $C_3 \sim C_6$ 脂肪族ジカルボン酸よりなり、第 2 群が $C_7 \sim C_{16}$ 芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸よりなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】 腐食抑制剤系が少なくとも 2 種の $C_3 \sim C_{16}$ 脂肪族ジカルボン酸の混合物からなることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】 腐食抑制剤系が、飽和炭素鎖を有する少なくとも 2 種の $C_3 \sim C_{16}$ 脂肪族ジカルボン酸の混合物からなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項

30 に記載の組成物。

【請求項 7】 0.1～10 重量%のジカルボン酸またはその塩の混合物を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】 1, 3-ジアゾールがベンズイミダゾールまたはベンズイミダゾールの炭化水素誘導体であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】 1, 3-ジアゾールがイミダゾールまたはイミダゾールの炭化水素誘導体であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】 0.01～2 重量%の少なくとも 1 種の 1, 3-ジアゾールを含有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】 トリアゾール化合物が芳香族トリアゾール化合物であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】 トリアゾール化合物がベンゾトリアゾールまたはトリルトリアゾールであることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】 腐食抑制剤系がベンゾトリアゾールとトリルトリアゾールとの混合物からなることを特徴とする請求項 1～12 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】 トリアゾール化合物が N-置換ベンゾトリアゾールもしくはトリアゾール誘導体であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】 0.01～1 重量%の少なくとも 1 種のトリアゾール化合物を含有することを特徴とする請求項 1～14 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 16】 アルカリ金属の珪酸塩、燐酸塩、モリブデン酸塩および／または硼酸塩を実質的に含まずかつ／またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の亜硝酸塩もしくは硝酸塩を実質的に含まないことを特徴とする請求項 1～15 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 17】 水と 10～90 重量%の請求項 1～16 のいずれか一項に記載の不凍液組成物とを含有することを特徴とする低下した凍結点を有する水性熱媒液。

【請求項 18】 凍結点を低下させる水溶性の液体アルコールを含有する水性液の、腐食抑制剤系の添加により前記水性液と接触する金属の腐食を減少させるための処理方法において、腐食抑制剤系は：

(a) 少なくとも 2 種の芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸、または前記酸の少なくとも 2 種のアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩の混合物と、

(b) イミダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾリンおよびその炭化水素誘導体から選択される少なくとも 1 種の 1, 3-ジアゾールと、 (c) 少なくとも 1 種のトリアゾール化合物とからなることを特徴とする水性液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、腐食抑制剤系を含有する水溶性の不凍液組成物およびこの組成物を含有する水性熱媒液、並びに前記熱媒液と接触する金属もしくは合金の腐食を減少させるための水性熱媒液の処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 たとえば集中加熱回路または内燃機関の冷却回路のような熱交換器にて水性熱媒液を使用することが知られている。一般に、熱媒液はこれら回路の種々異なる部品を形成する各種の金属もしくは合金（たとえば銅、真鍮、鋼材、鋳鉄、マグネシウム、アルミニウム）並びにハンダを形成する錫と鉛との合金と接触する。したがって、これら金属もしくは合金のそれぞれを個々に腐食から防止する必要性があるだけでなく、存在する各種の金属もしくは合金の間に電触現象が生じうるため、腐食の問題は特に困難かつ複雑となる。

【0003】 たとえば内燃機関を冷却する場合、特に自動車運転する場合のような或る種の熱交換器回路の場

合、腐食の保護問題は特に不凍液組成物を含有する水性熱媒液に関与する。不凍液組成物は主として熱媒液の凍結点を低下させる水溶性の有機化合物、特にたとえばグリコール（たとえばモノエチレングリコールもしくはモノプロピレングリコール）のような液体アルコールからなっている。腐食抑制剤は一般にこれら組成物に低比率で添加される。かくして得られる不凍液組成物を次いで水との混合物として使用することにより、直ちに使用しうる水性熱媒液を作成する。不凍液組成物の量と水の量との重量比は不凍液の所望の凍結点により決定される。

【0004】ヨーロッパ特許出願EP-0, 564, 721-A号は腐食抑制剤系を含有する不凍液組成物を記載しており、この腐食抑制剤系は(1) $C_5 \sim C_{16}$ 脂肪族モノカルボン酸またはこの酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩と、(2) トリアゾールの炭化水素化合物と、(3) イミダゾールとからなっている。満足しうる緩衝力と保持アルカリ度とを有するにも拘らず、この組成物は長期間にわたり苛酷な熱応力に対し十分な耐性を持たないことが観察された。

【0005】事実、内燃機関（特に自動車の内燃機関）は一般に極めて高温で運転され、したがって冷却回路に循環する水性熱媒液は 180°C 以上に達する表層温度を持ったエンジンの金属部分と接触する。かくして水性熱媒液の温度は局部的に 150°C 以上に達しうる。これら苛酷な熱応力のため、不凍液組成物およびこれら不凍液に存在する腐食抑制剤系は劣化する傾向を有する。一般に、この劣化は経時的に水性液のpH値が徐々に変化することにより反映される。たとえばpH値は9~11の数値まで上昇することによりアルミニウムまたはその合金の相当な腐食問題をもたらしうる。他方、pH値は7よりもずっと低い数値まで低下することにより、組成物の腐食抑制剤系の効率低下を示すこともある。したがって、不凍液組成物およびこれら不凍液に存在する腐食抑制剤系は短い寿命となって、その腐食防止特性を急速に喪失する。

【0006】英国特許出願GB-1, 004, 259-A号は、ベンゾトリアゾールおよび/またはメチルベンゾトリアゾールと、 $C_5 \sim C_{30}$ 飽和ジカルボン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩もしくはアルカノールアミン塩との混合物からなる腐食抑制組成物を開示している。しかしながら、満足な緩衝能力を有すると共に10に等しい或いは10より高い保持アルカリ度を持った不凍液組成物を提供するには、ジカルボン酸を不凍液組成物中に比較的多量で存在させねばならないことが観察された。比較的高濃度で使用されるこの種のジカルボン酸は一般に、水と水溶性の液体アルコールとの混液に対し溶解困難性を示すと共に、たとえば水流ポンプのような熱媒回路の或る部分にて沈殿し或いは結晶化することがある。

【0007】ヨーロッパ特許出願EP-0, 348, 3

03-A号は、飽和脂肪族ジカルボン酸（たとえばコハク酸）と安息香酸ナトリウムとベンゾーもしくはトリルトリアゾールとからなる腐食抑制剤系を含有した不凍液組成物を開示している。

【0008】米国特許第5, 242, 621-A号は、アルカン酸もしくはその塩とヒドロカルビルジカルボン酸もしくはその塩と炭素環置換されたアルカン酸もしくはその塩との組合せからなる熱媒液腐食抑制組成物を開示している。特に、この腐食抑制剤組合せ物はたとえばトリアゾールのような他の腐食抑制剤の不存在下で腐食防止の向上を示すことが判明したと言われる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の1つの課題は、不凍液組成物を含有する水性熱媒液の熱安定性および劣化耐性を確保すると共に沈殿もしくは結晶化を防止しうるような腐食抑制剤系を含有する不凍液組成物を提供することにある。より詳細には本発明は、内燃機関の冷却回路に使用する際の水性熱媒液の寿命を極めて長くすると共に上記諸問題を解決することができる。特に、本発明の不凍液組成物を含有する水性液のpH安定性および熱衝撃耐性が特に約 150°C の運転温度にて著しく増大し、したがって組成物およびこれを含有する水性液の腐食防止特性が特に長時間にわたり高レベルで維持されることも判明した。

【0010】

【課題を解決するための手段】したがって本発明の主題は凍結点を低下させる水溶性の液体アルコールと腐食抑制剤系とからなる不凍液組成物であって、腐食抑制剤系は：

(a) 少なくとも2種の芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸またはこの酸の少なくとも2種のアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩の混合物と、(b) イミダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾリンおよびその炭化水素誘導体から選択される少なくとも1種の1, 3-ジアゾールと、(c) 少なくとも1種のトリアゾール化合物とからなることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】したがって本発明によれば、組成物は特に3~16個（好ましくは4~12個）の炭素原子を有する少なくとも2種（たとえば3種）の芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸または対応するアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩の混合物からなっている。 $C_3 \sim C_{16}$ 、好ましくは $C_3 \sim C_{12}$ の脂肪族ジカルボン酸が好適に使用され、特にたとえばイタコン酸もしくはムコン酸のような不飽和炭素鎖を有するものまたは飽和炭素鎖を有するもの、或いは対応するアルカリ金属塩、アンモニウムもしくはアミン塩が使用される。飽和炭素鎖を有する $C_3 \sim C_{16}$ （好ましくは $C_3 \sim C_{12}$ ）の脂肪族ジカルボン酸が特に好適であり、殊にマロン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、グルタン酸、

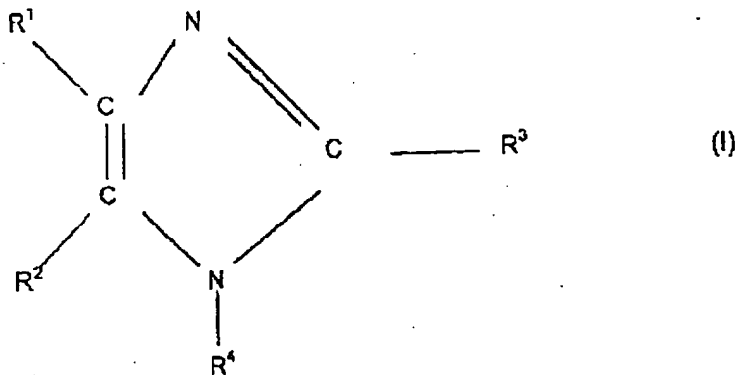
5

コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸または対応のアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩よりなる群から選択されるものが好適である。

【0012】少なくとも2種の酸のそれぞれは好ましくは2種の異なる群から選択することができる。第1群はC₃～C₆脂肪族ジカルボン酸、たとえばマロン酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、アスパラギン酸、ムコン酸、アジピン酸、グルタル酸、グルタミン酸およびグルタン酸よりなっている。第2の群はC₇～C₁₆芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸、たとえばアゼライン酸、セバシン酸、メチレンアゼライン酸、フタル酸およびナフタレンジカルボン酸よりなっている。第2群は好ましくはC₇～C₁₆、特にC₇～C₁₂脂肪族ジカルボン酸で構成される。

【0013】これら酸またはその塩のそれぞれは、酸もしくは塩の混合物中に少なくとも10～90%、好ましくは少なくとも20～80%の重量比率にて存在させることができ、これら比率は組成物に使用される酸もしくは塩の混合物に基づくものであって、その合計は100%に等しい。

【0014】この組成物は0.1～10重量%、好まし*



【0019】〔上記式中、R¹、R² およびR³ は同一もしくは異なるものであって水素原子または線状もしくは分枝鎖アルキル基、特にC₁～C₆。(好ましくはC₁～C₄) アルキル基 (たとえばメチルもしくはエチル基) またはアリール基、特にC₆～C₁₂ (好ましくはC₆～C₁₀) アリール基 (たとえばフェニルもしくはナフチル基) またはアラルキル基、特にC₇～C₁₄ (好ましくはC₇～C₁₁) アラルキル基 (たとえばベンジル基) を示し、R⁴ は好ましくは水素原子または炭化水素基、たとえばアルキル、アリールもしくはアラルキル基、特にC₁～C₁₄アルキル、アリールもしくはアラルキル

6

*くは0.5～7重量%、特に1～5重量%のジカルボン酸もしくはその塩の混合物を含有することができる。これら重量比率および後記する比率は不凍液組成物に基づくものであり、さらに組成物は他の添加剤をも含有しうることが了解されよう。

【0015】本発明による組成物は有利にはモノカルボン酸またはモノカルボン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩を含まず、好ましくは脂肪族モノカルボン酸もしくはその塩を含まないことが観察された。

【0016】さらに組成物はイミダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾリンおよびその炭化水素誘導体から選択される少なくとも1種の1,3-ジアゾールを含む。これは0.01～2重量%、好ましくは0.02～1重量%の少なくとも1種の1,3-ジアゾールをも含有することができる。

【0017】より詳細には1,3-ジアゾールは次のものから選択することができる：イミダゾールまたは特に式：

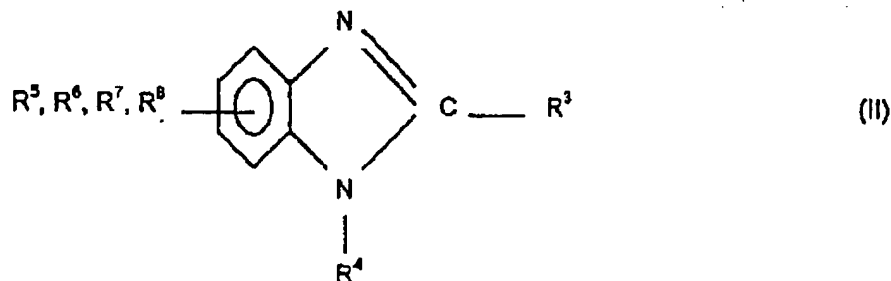
【0018】

【化1】

基、たとえばメチル、エチル、フェニルもしくはベンジル基を示し、これは特に少なくとも1個のアミン基、好ましくは第三アミン基を有しかつ/または必要に応じ少なくとも1個のアルコール基を有することもできる〕に対応するイミダゾールのN-および/またはC-置換アルキル、アリールもしくはアラルキル誘導体、たとえばエトキシ化イミダゾール；ベンズイミダゾールまたは特に式：

【0020】

【化2】

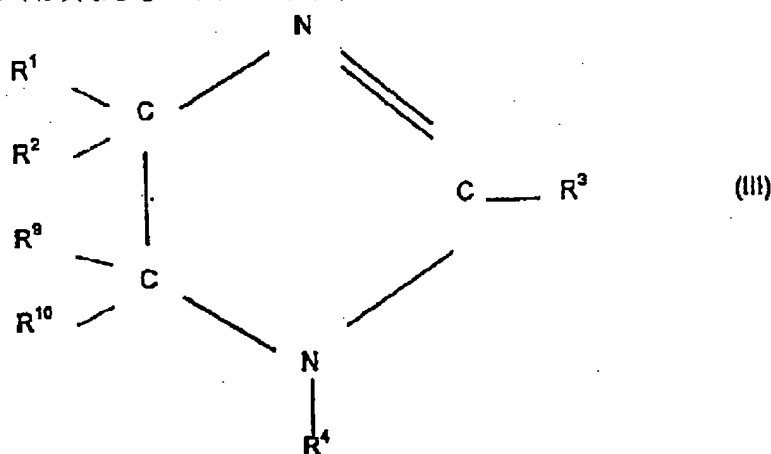


【0021】 [上記式中、 R^3 および R^4 は上記と同じ意味を有し、さらに R^3 は $-SH$ 基もしくは $-S(CH_2 - CH_2 - O)_x - H$ 基 (ここで x は $1 \sim 100$ 、好ましくは $1 \sim 10$ または $1 \sim 5$ の数である) (たとえば C -置換エトキシル化メルカプト-2 ベンズイミダゾール) を示し、 R^4 は $-(CH_2 - CH_2 - O)_y - H$ 基 (ここで y は $1 \sim 100$ 、好ましくは $1 \sim 10$ または $1 \sim 5$ の数である) を示し、さらに R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は同一もしくは異なるものであって水素原子ま*

*たは線状もしくは分枝鎖アルキル基、特に $C^1 \sim C^6$ (好ましくは $C^1 \sim C^4$) アルキル基 (たとえばメチルもしくはエチル基) を示す] に対応するベンズイミダゾールの N -および/または C -置換アルキル、アリアルもしくはアラルキル誘導体、たとえばエトキシル化ベンズイミダゾール; 並びにイミダゾリンまたは特に式:

【0022】

【化3】



【0023】 [上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は式 (I) につき上記したと同じ意味を有し、 R^9 および R^{10} は同一もしくは異なるものであって R^1 および R^2 と同じ意味を有する] に対応するイミダゾリンの N -および/または C -置換アルキル、アリアルもしくはアラルキル誘導体。

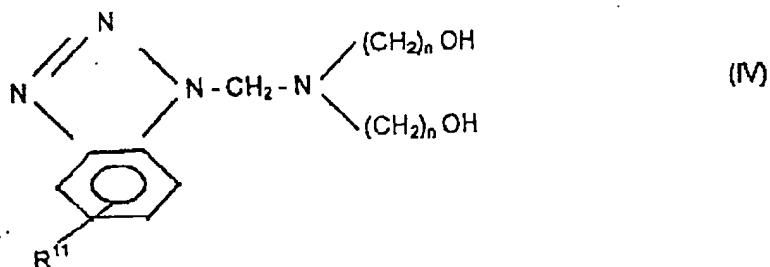
【0024】 ベンズイミダゾールまたはベンズイミダゾールもしくはイミダゾールの炭化水素誘導体の1種が好適に使用される。より詳細には、イミダゾールまたはイミダゾールの炭化水素誘導体の1種が好適に使用される。

【0025】 組成物はさらに少なくとも1種のトリアゾ※

30※-ール化合物をも含み、これは $0.01 \sim 1$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 0.6$ 重量%の比率で存在させることができる。トリアゾール化合物は好ましくはトリアゾールの炭化水素化合物、特にトリアゾールの N -および/または C -置換誘導体である。芳香族トリアゾール化合物が好適であり、たとえばベンゾトリアゾールもしくはトリルトリアゾール、或いは N -置換ベンゾトリアゾールもしくはトリルトリアゾール誘導体、たとえばチバ・ガイギー社により商品名「イルガメット42」(登録商標)として販売される特に式:

40 【0026】

【化4】



【0027】 [式中、 $n = 1$ もしくは 2 であり、 R^{11} は 50 水素原子またはアルキル基、特に C_1C_4 アルキル基、

たとえばメチル基を示す]を有するものである。少なくとも2種の芳香族トリアゾール化合物、特にベンゾトリアゾールとトリルトリアゾールとの混合物が好適であり、本発明の組成物においてアルミニウムおよび銅の保護改善に対し顕著な相乗作用を示す。混合物において、たとえばトリルトリアゾールとベンゾトリアゾールとの重量比は1:10~10:1とすることができ、たとえば4:1である。

【0028】さらに組成物は有利には、5~12個のアルコール基を有するが還元力を持たない少なくとも1種のC₆~C₁₂ポリオールをも含むことができる。還元力を持たないペンツール、ヘキソールおよび糖類から選択されるポリオールを特に使用することができる。ソルビツール、キシリツール、マニツールもしくはシュクロースが好適に使用される。

【0029】さらに組成物はたとえば水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムのような無機塩基をも含むことができ、これは組成物中に存在するジカルボン酸を中和すると共に対応の塩を化学量論量にて生成させることを目的とする。

【0030】さらに組成物は消泡剤、たとえばシリコンもしくは(ポリ)シロキサン、汚染防止剤もしくは付着防止剤または安定剤、或いはアルカリ土類金属もしくは他の金属イオン(特に二価イオン)を金属封鎖する薬剤をも含むことができ、これらを使用する水中に存在させて水性熱媒液を作成することができる。組成物はさらに少なくとも1種のシランおよび/または少なくとも1種のイミドおよび/または少なくとも1種のテトラゾールおよび/または少なくとも1種のホスホネートおよび/または特定の抑制剤、たとえばチバ・ガイギー社により販売される「REOCOR 190」(登録商標)もしくは「REOCOR 152」(登録商標)および/または少なくとも1種の芳香族カルボン酸もしくはその塩、たとえば安息香酸ナトリウムをも含むことができる。

【0031】上記したような少なくとも2種のジカルボン酸もしくはその塩の混合物と、少なくとも1種の1,3-ジアゾールおよび少なくとも1種のトリアゾール化合物との組合せは驚異的な相乗作用を示して、pHの安定性を確保すると共に本発明による組成物を含有する水性熱媒液の耐熱性を、特にこの熱媒液をたとえば150℃を越えるような高温にかけるときに向上させ、同様にこれら熱媒液の可能な使用期間を延ばすことが判明した。さらに本発明による組成物を含有する水性熱媒液では沈澱も結晶化も生じない。

【0032】特に組成物がアルカリ金属の珪酸塩、磷酸塩、モリブデン酸塩および/または硼酸塩、或いはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の亜硝酸塩もしくは硝酸塩を実質的に含まなければ、水性液の熱安定性に関し優秀な結果が得られることも観察された。特に、組成

物はこの組成物における3種の主成分の塩を除き無機塩を実質的に含まない。

【0033】不凍液組成物は、必須成分もしくは重量による主成分として、凍結点を低下させる水溶性の液体アルコールを含有する。この液体アルコールは一般にグリコールもしくはグリコールエーテルである。使用するグリコールもしくはグリコールエーテルはたとえばモノエチレングリコール、ジエチレングリコール、モノプロピレングリコールもしくはジプロピレングリコールのようなグリコール、或いはたとえばモノエチレングリコール、ジエチレングリコール、モノプロピレングリコールもしくはジプロピレングリコールのメチル、エチル、プロピルもしくはブチルエーテルのようなグリコールエーテルを包含する。モノエチレングリコールもしくはモノプロピレングリコールが特に好適である。

【0034】したがって本発明は、水と10~90重量%(好ましくは25~65重量%)の上記不凍液組成物とを含有すると共に特に腐食抑制剤系の組合せ物を含有する低下した凍結点を有する水性熱媒液に関するものであり、ここで重量%は水性熱媒液に基づくものである。

【0035】さらに本発明は、水性液と接触する金属の腐食を腐食抑制剤系の添加により減少させるための、凍結点を低下させる水溶性の液体アルコールを含有する水性液(特に熱媒液)の処理方法にも関し、腐食抑制剤系は:

(a) 少なくとも2種の芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸またはたとえば上記したような前記酸の少なくとも2種のアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩の混合物と、(b) イミダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾリンおよびその炭化水素誘導体から選択される少なくとも1種の1,3-ジアゾールと、(c) 少なくとも1種のトリアゾール化合物とからなっている。

【0036】さらに、有利には水性液の処理に使用される腐食抑制剤系は他の添加剤をも含むことができ、たとえば上記したような無機塩類を実質的に含まない。

【0037】本発明を以下の不凍液組成物により例示する:

【0038】組成物A:

	重量%
モノエチレングリコール	94.2
セバシン酸	2.0
コハク酸	1.6
ベンズイミダゾール	0.05
トリルトリアゾール	0.2
水酸化ナトリウム	1.95

【0039】

組成物B:

	重量%
モノエチレングリコール	94.95
セバシン酸	1.4
コハク酸	1.5
イミダゾール	0.25
トリルトリアゾール	0.3
水酸化ナトリウム	1.6

【0040】

組成物C:

	重量%
モノエチレングリコール	95.025
セバシン酸	1.5
コハク酸	1.4
イミダゾール	0.25
トリルトリアゾール	0.2
ベンゾトリアゾール	0.025
水酸化ナトリウム	1.6

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。

【0042】実施例1

モノエチレングリコールに基づく不凍液組成物を作成し、この組成物は重量で次の成分を含有した:

【0043】

	重量%
モノエチレングリコール	96.165
セバシン酸	1.0
コハク酸	0.4
アジピン酸	0.6
イミダゾール	0.5
トリルトリアゾール	0.3
水酸化ナトリウム	1.035

【0044】この不凍液組成物を用いて水性液を作成し、これらにつき種々の測定および種々の試験を行った。すなわち次のものを測定した:

	試験前	試験後
pH	8.3	8.2
R. A. (mL 0.1N HCl)	12.6	12.4

【0049】R. A.: 保持アルカリ度

付着物容積<0.1mL

【0050】例2 (比較)

モノエチレングリコールに基づく不凍液組成物を作成し、この組成物は重量で次の成分を含有した:

【0051】

	重量%
モノエチレングリコール	95.336
2-エチルヘキサン酸	3.0
イミダゾール	0.5
トリルトリアゾール	0.3
水酸化ナトリウム	0.864

【0052】この不凍液組成物を用いて水性液を作成し、これらにつき種々の測定および種々の試験を行っ

方法ASTM-D-1287によるpH (水溶液における33容量%の濃度): pH=8.3

方法ASTM-D-1121による保持アルカリ度

(R. A.): RA=12.6mL N/10 HCl

方法NF R 15-602-7によるガラス製品腐食試験にしたがう腐食防止特性:

【0045】

金属/合金	重量変化/試料 (mg)
-------	-----------------

銅	-2.0
ハンダ	-0.8
真鍮	-2.0
鋼材	+0.4
鋳鉄	+1.5
アルミニウム	-1.0

方法NF R 15-602-8によるアルミニウム合金に対する伝熱での腐食の試験:

【0046】

【表1】

	試験前	試験後
pH	8.4	8.4

【0047】腐食の速度 (mg/cm²/1週間): -0.02

方法PSA-D 55 5345 (1991年4月)にしたがう240時間でなく500時間にわたる高温(160°C)でのアルミニウム合金の存在下における熱

安定性試験:

【0048】

【表2】

た。すなわち次のものを測定した：

方法ASTM-D-1287によるpH（水溶液における33容量%の濃度）：pH=8.1

方法ASTM-D-1121による保持アルカリ度

(R. A.) : RA=10.2 mL N/10 HCl

方法NF R 15-602-7によるガラス製品腐食試験にしたがう腐食防止特性：

【0053】

金属/合金	重量変化/試料 (mg)
銅	-2.0
ハンダ	-2.2
真鍮	-1.4
鋼材	-0.8
鋳鉄	-1.2
アルミニウム	-3.6

【0054】方法NF R 15-602-8によるアルミニウム合金に対する伝熱での腐食の試験：

【0055】

【表3】

	試験前	試験後
pH	8.5	7.9

【0056】

腐食の速度 (mg/cm²/1週間) : -0.22

【0057】アルミニウム合金に対する伝熱による腐食の試験は、実施例1の不凍液組成物が例2（比較）の不凍液組成物よりもずっと良好な高温（150℃）におけるアルミニウムの保護を与えることを示した。

【0058】ガラス製品腐食試験も、例2（比較）の場合よりも実施例1にてハンダおよびアルミニウムにつきずっと高い保護を示した。

【0059】実施例3

モノエチレングリコールに基づく不凍液組成物を作成し、この組成物は重量で次の成分を含有した：

【0060】

	重量%	
セバシン酸	1.0	40
コハク酸	1.6	
ベンズイミダゾール	0.05	
トリルトリアゾール	0.25	
水酸化ナトリウム (pH=8.0を得るための量)		
モノエチレングリコール (組成物を100%まで完結する量)		

【0061】次の試験を用いて沈殿もしくは結晶化に関する諸問題を確認した。

【0062】1 mL容積の上記不凍液組成物を分離し、2時間にわたり80℃にて完全蒸発するまで加熱し

た。この時間の後、沈着物がゲルとして形成し、結晶は観察されなかった。

【0063】例4（比較）

モノエチレングリコールに基づく不凍液組成物を作成し、この組成物は重量で次の成分を含有した：

【0064】

	重量%
セバシン酸	3.8
ベンズイミダゾール	0.05
トリルトリアゾール	0.25
水酸化ナトリウム (pH=8.0を得るための量)	
モノエチレングリコール (組成物を100%まで完結する量)	

【0065】この不凍液組成物は、実施例3の不凍液組成物と同一の保持アルカリ度を示した。沈殿もしくは結晶化の問題を確認するための実施例3で用いたと同一の試験を本組成物についても行って、固体付着物を大結晶として示した。

20 【0066】実施例5

モノエチレングリコールに基づく不凍液組成物を作成し、この組成物は重量で次の成分を含有した：

【0067】

	重量%
セバシン酸	1.9
コハク酸	1.4
ベンズイミダゾール	0.05
トリルトリアゾール	0.2
水酸化ナトリウム (pH=8.0を得るための量)	
モノエチレングリコール (組成物を100%まで完結する量)	

【0068】この不凍液組成物を用いて水性液を作成し、これにつき次の測定を行った：方法NF R 15-602-7によるガラス製品腐食試験にしたがう腐食防止特性：

【0069】

金属/合金	重量変化/試料 (mg)
銅	-1.5
ハンダ	-0.7
真鍮	-1.6
鋼材	-0.3
鋳鉄	+0.1
アルミニウム	-3.3

【0070】例6（比較）

モノエチレングリコールに基づく不凍液組成物を作成し、この組成物は重量で次の成分を含有した：

【0071】

	重量%
コハク酸	2.0
ベンズイミダゾール	0.05
トリルトリアゾール	0.2
水酸化ナトリウム	
(pH=8.0を得るための量)	
モノエチレングリコール	
(組成物を100%まで完結する量)	

【0072】実施例5の組成物と同一の保持アルカリ度を有する本組成物を用いる以外は、実施例5におけると全く同様に水性液を作成した。方法NF R 15-602-7によるガラス製品腐食試験にしたがう腐食試験にしたがう水性液の腐食防止特性を測定した：

【0073】

金属/合金	重量変化/試料 (mg)
銅	-1.8
ハンダ	-6.3
真鍮	-1.7
鋼材	-0.1
鋳鉄	+0.1
アルミニウム	-8.0

【0074】実施例5の不凍液組成物は、同一の初期保持アルカリ度につき例6（比較）の組成物よりも特にハンダおよびアルミニウムに対しずっと良好な腐食防止を示した。

【0075】例7（比較）

モノエチレングリコールに基づく不凍液組成物を作成し、この組成物は重量で次の成分を含有した：

【0076】

	重量%
モノエチレングリコール	93.26
2-エチルヘキサン酸	3.0
セバシン酸	1.5
イミダゾール	0.5
トリルトリアゾール	0.3
水酸化ナトリウム	1.44

【0077】この不凍液組成物を用いて水性液を作成し、これらにつき種々の測定および種々の試験を行った。すなわち次のものを測定をした：

方法ASTM-D-1287によるpH（水溶液における3.3容量%の濃度）：pH=8.1

方法ASTM-D-1121による保持アルカリ度

(R. A.) : RA=12.8 mL N/10 HCl

方法NF R 15-602-7によるガラス製品腐食試験にしたがう腐食防止特性：

【0078】

金属/合金	重量変化/試料 (mg)
銅	-2.1
ハンダ	-2.4
真鍮	-1.5
鋼材	+0.2
鋳鉄	+1.3
アルミニウム	-4.2

【0079】方法NF R 15-602-8によるアルミニウム合金に対する伝熱での腐食の試験：

【0080】

【表4】

	試験前	試験後
pH	8.4	8.0

【0081】

腐食の速度 (mg/cm²/1週間) : -0.52

【0082】アルミニウム合金に対する伝熱による腐食の試験は、実施例1の不凍液組成物が同様な保持アルカリ度を有する例7（比較）の不凍液組成物よりも、高温（150℃）にてアルミニウムにつきずっと良好な保護を与えることを示した。

【0083】さらにガラス製品腐食試験も、例7（比較）よりも実施例1にてハンダおよびアルミニウムにつきずっと高い保護を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 ヴァレリー ルッスロン
フランス国、13920 サン ミトル レ
ランパルト、リュウ ジャン バラル
8番